

Gdyby cała nauka miała ulec zniszczeniu w jakimś kataklizmie i tylko jedno zdanie można by uratować od zagłady i przekazać następnym pokoleniom, jakie zdanie zawierałoby największą ilość informacji w możliwie najmniejszej liczbie słów? W moim przekonaniu byłoby to zdanie formułujące *hipotezę* (lub *rzeczywistość*, jeśli wolicie tak to nazwać) *atomistyczną, że wszystko składa się z atomów, małych cząstek, poruszających się bezustannie, przyciągających się gdy są od siebie nieco oddalone, odpychających się zaś, gdy je zbyt blisko ściśnięć*. W tym jednym zdaniu zawarto ogromną porcję wiadomości o świecie; trzeba tylko posłużyć się odrobiną wyobraźni i inteligencji, aby je dobrze zrozumieć.

Richard P. Feynman, Robert B. Leighton, Matthew Sands,
Feynmana wykłady z fizyki, t. I - cz. 1, str. 21, PWN 1968.

1. ATOM

1.1. Kilka podstawowych pojęć

Feynman nieco przesadził, bo oprócz odrobiny inteligencji i wyobraźni, do zrozumienia przytoczonego wyżej zdania potrzeba wielu informacji o atomach. Cała chemia mieści się w sformułowaniu: „wszystko składa się z atomów przyciągających się gdy są od siebie nieco oddalone”, ale trzeba dobrze poznać atomy żeby to zrozumieć, a przede wszystkim trzeba dowiedzieć się, dlaczego atomy się przyciągają „gdy są od siebie nieco oddalone”.

Chcąc zrozumieć podstawy chemii trzeba najpierw zapoznać się z atomami. Słowo „atom”, do lat 40-tych XX w. spotykane tylko w dziełach naukowych traktujących o fizyce i chemii, obecnie należy do codziennego języka, bo któż nie słyszał o elektrowniach lub bombach atomowych? Przystępując do uczenia się chemii nie możemy jednak opierać się na potocznej znajomości słów. Potrzebne nam będą precyzyjne definicje, żebyśmy dobrze wiedzieli, o czym mówimy.

Zacniemy oczywiście od definicji atomu:

Atom jest najmniejszą częścią pierwiastka chemicznego, zachowującą jego własności chemiczne.

Niestety, w tej definicji występują dwa określenia, „pierwiastek chemiczny” i „własności chemiczne”, które również wymagają zdefiniowania za pomocą prostych, ogólnie znanych pojęć. W definicji pierwiastka najlepiej posłużyć się pojęciem atomu:

Pierwiastek chemiczny jest rodzajem materii (substancją) składającą się z jednakowych atomów.

Z tekstu na str. 28 dowiemy się, kiedy atomy tego samego pierwiastka są jednakowe, obecnie dalsze rozważanie tego problemu miałyby się z celem.

„Własności chemiczne” są pojęciem trudnym do zdefiniowania na samym początku uczenia się chemii. Na szczęście pojęcie to samo się objaśnia w miarę zdobywania wiedzy chemicznej. Na samym początku studiowania chemii możemy tylko powiedzieć:

Własnością chemiczną pierwiastka jest zdolność jego atomów do łączenia się z innymi atomami albo brak takiej zdolności.

Pierwiastek można zdefiniować także bez korzystania z pojęcia atomu, tak jak w następującej definicji, która powstała na przełomie XVIII i XIX w:

Pierwiastek chemiczny jest to substancja, której nie można rozłożyć na substancje prostsze.

Darujemy sobie analizę pojęć „substancja prosta” i „substancja złożona”, bo intuicyjnie wyczuwamy o co tu chodzi, a bliższa analiza i nowy zestaw definicji w znikomym tylko stopniu przybliżyłyby nas do poznania i zrozumienia chemii.

1.2. Atom oglądany z zewnątrz

Jak „wygląda” atom?

Systematyczne poznawanie atomów zaczniemy od ich „oglądania” z zewnątrz. Poznamy zatem najpierw te cechy atomów, które można zaobserwować bez „zagłądania” do ich środka.

Podobnie jak inne obiekty materialne, atomy mają masę, objętość i kształt. Jednak niewielkie ich rozmiary uniemożliwiają oglądanie atomów w sposób, do jakiego przywykliśmy obserwując otaczający nas świat.

Nie ma przyrządów umożliwiających oglądanie pojedynczych atomów swobodnie zawieszonych w przestrzeni, można jednak otrzymać obrazy atomów znajdujących się na powierzchni ciał stałych (rys. na okładce). Służą do tego aparaty nazywane tunelowymi mikroskopami elektronowymi. Objasnienie zasady działania takich mikroskopów wykracza poza elementarną chemię i wymaga raczej zaawansowanych wiadomości z fizyki. Dlatego musi nam wystarczyć stwierdzenie, że mikroskop tunelowy pozwala na otrzymanie obrazów pojedynczych atomów. Obrazy te dowodzą, że atomy mają kształty kuliste a ich rozmiary zależą od rodzaju pierwiastka.

Ile waży atom i jakie ma rozmiary

Mimo, że są tak małe, atomy zostały dokładnie „zważone” i „zmierzone”. Atom wodoru, najlżejszy i najmniejszy z atomów, waży $1,67 \times 10^{-24}$ g. Atomy izotopów (def. na str. 28) uranu, najcięższego z pierwiastków występujących na Ziemi, mają masy $3,90 \times 10^{-22}$ g i $3,95 \times 10^{-22}$ g.

Dawniej stosowane były różne sposoby wyznaczania mas atomów, ale obecnie nie ma już potrzeby wykonywania takich pomiarów, gdyż masy znanych atomów zostały dokładnie poznane. Gdyby jednak ktoś chciał sprawdzać dokładność starych pomiarów, to zapewne zechciałby skorzystać z przyrządu, nazywanego spektrometrem mas (str. 54).

Znamy dokładnie rozmiary atomów. Ich średnice są rzędu 10^{-8} cm. Przyzwyczajeni do przedmiotów z naszego otoczenia mamy duże trudności z wyobrażeniem sobie, jak małe są atomy. Pomocne są tu różne porównania oparte na prostych wyliczeniach. Można np. policzyć, że przeciętny atom, powiększony 10 milionów razy, miałby średnicę 1 mm, czyli byłby wielkości główki od szpilki. Gdyby tak samo powiększyć główkę szpilki, to stałaby się kulą o średnicy 10 km!

W tym miejscu nasuwa się pytanie, jak można było poznać masy i rozmiary obiektów tak niewyobrażalnie małych, jakimi są atomy. Odpowiedź jest bardzo prosta, ale wymaga zapoznania się z fundamentalnym dla całej chemii pojęciem mola.

Co to jest mol

Mol można zdefiniować na różne sposoby. Najbardziej „urzędowa” definicja brzmi:

Mol jest to zbiór zawierający $6,02 \times 10^{23}$ elementów

Liczba $6,02 \times 10^{23}$ jest nazywana liczbą Avogadra, na cześć włoskiego uczonego żyjącego w XIX w.

Definicja oparta na liczbie Avogadra jest całkowicie niezrozumiała dla zaczynających uczyć się chemii. Bez dodatkowych wyjaśnień trudno bowiem pojąć, dlaczego akurat liczba $6,02 \times 10^{23}$ została w tak szczególny sposób wyróżniona. Sprawę wyjaśnia inna, bardziej „chemiczna” definicja mola:

Mol jest to ilość materii zawierająca tyle cząstek (atomów, cząsteczek, jonów itp), ile atomów znajduje się w 12 gramach izotopu węgla ^{12}C .

Mamy tu przykład pospolitej w chemii sytuacji, że niczego nie można porządnie zdefiniować bez użycia pojęć jeszcze nie zdefiniowanych. Jeśli nigdy dotąd nie uczyłeś się chemii, to nie możesz wiedzieć, dlaczego definicja oparta jest na akurat 12 gramach węgla i co znaczy określenie „izotop węgla ^{12}C ”. Z wyjaśnieniem trzeba jednak poczekać do str. 28 i 30.

Na podstawie tej drugiej definicji mola można przynajmniej zrozumieć, skąd wzięła się liczba $6,02 \times 10^{23}$. Po prostu masa atomu węgla jest taka, że w 12 gramach tego pierwiastka znajduje się $6,02 \times 10^{23}$ atomów. Gdyby francuscy uczeni pod koniec XVIII w. inaczej zdefiniowali długość jednego metra, to gram miałby inną wielkość niż obecnie i w 12 g węgla znajdowałaby się inna liczba atomów. Zawsze jednak byłyby to liczba niewyobrażalnie duża. Ćwiczenia 1.2 i 1.3 pomogą ci uzmysłwić sobie wielkość tej liczby.

Ćwiczenie 1.1. Czy pamiętasz jeszcze z fizyki, dlaczego w układzie metrycznym wielkość jednostki masy zależy od wielkości jednostki długości?

Ćwiczenie 1.2. Przyjmij, że ziarenko piasku ma objętość jednego milimetra sześciennego i że jeden mol takich ziarenek został równomiernie rozsypany na terenie Polski. Jaka byłaby grubość utworzonej w ten sposób warstwy piasku? Uwaga: nie jest to zadanie chemiczne. Jeśli nie jesteś mocny w obliczaniu powierzchni i objętości to zauważ, że wystarczy powierzchnię Polski wyrazić w milimetrach kwadratowych a grubość warstwy wyniknie z podzielenia liczby Avogadra przez powierzchnię.

Ćwiczenie 1.3. Ponad 2 tysiące lat temu grecki filozof Sokrates został skazany na śmierć przez otrucie. Przyjmij, że trucizna została mu podana w wodzie o objętości 200 cm^3 (mniej więcej jedna szklanka). Można założyć, że od tego czasu woda wypita z trucizną przez Sokratesa wymieszała się z wodami świata, których objętość wynosi około 10^{21} dm^3 . Jedna szklanka to nieco więcej niż 10 moli cząsteczek wody. Ile

wobec tego cząsteczek wody, wypitych wtedy przez Sokratesa, spożyłeś dzisiaj w porannej szklance herbaty czy mleka?

Uwaga: Zastosuj to rozumowanie do krwi przelanej na Golgocie i zauważ, jak dosłownie realizujesz wezwanie: „pijcie, bo to jest krew moja”.

Względna i bezwzględna masa atomu

Masę atomu wyrażoną w gramach (lub w innych jednostkach masy, np. w kilogramach) nazywamy bezwzględną masą atomu. W codziennej pracy chemicy nie posługują się bezwzględnymi masami atomów, bo wymagałoby to korzystania z niezgrabnych liczb, jak w pokazanych wyżej przykładach mas atomów wodoru i uranu. Powszechne zastosowanie znajdują natomiast względne masy atomów, nazywane masami atomowymi.

Masa atomowa jest to liczba wskazująca, ile razy atom pierwiastka jest cięższy od 1/12 masy atomu węgla ^{12}C .

Bezwzględną masę 1/12 atomu ^{12}C nazywamy atomową jednostką masy i oznaczany symbolem u (ang. unit-jednostka). Liczbowa wartość u wynika z definicji mola i wielkości liczby Avogadra:

$6,02 \times 10^{23}$ atomów węgla ma masę 12 g

$$\text{jeden atom węgla ma masę } \frac{12 \text{ g}}{6,02 \times 10^{23}}$$

$$1/12 \text{ atomu węgla ma masę } \frac{1 \text{ g}}{6,02 \times 10^{23}} = 0,166 \times 10^{-23} \text{ g}$$

zatem $1 u = 0,166 \times 10^{-23} \text{ g}$

Chemicy w swojej codziennej pracy nie mają potrzeby korzystania z liczbowej wartości u , a więc nie ma sensu jej zapamiętywanie. Dla porządku warto jednak wiedzieć, że masę atomową pierwiastka można zdefiniować także za pomocą atomowej jednostki masy:

Masa atomowa jest to masa atomu wyrażona w jednostkach u.

Zauważ, że taka definicja nie wnosi niczego nowego, bo jeśli masa atomowa jakiegoś pierwiastka wynosi na przykład 19 u, to atom takiego pierwiastka jest 19 razy cięższy od 1/12 atomu ^{12}C , zgodnie z wcześniej podaną definicją.

Masa atomowa nie jest liczbą mianowaną, bo jest stosunkiem dwóch mas. Dlatego masy atomowe pierwiastków można wyrażać za pomocą samych liczb, bez symbolu u. Można zatem powiedzieć, że masa atomowa np. helu wynosi 4 albo że masa atomowa helu wynosi 4 u.

Masy atomowe najczęściej spotykanych pierwiastków są podane w tab.1.1. Masa atomowa ma niespokojną historię, sięgającą początków XIX w., kiedy to Dalton sformułował swoją teorię atomistyczną. Według tej teorii atomy różnią się od siebie wielkością i masą, a skoro tak, to już wtedy zaistniał problem porównywania ich mas. W sposób zupełnie naturalny masy atomów zaczęto najpierw porównywać z masą najlżejszego z nich, czyli z masą atomu wodoru.

W tamtych czasach masa atomowa była zatem liczbą pokazującą, ile razy atom pierwiastka jest cięższy od atomu wodoru. Później zamiast atomu wodoru jako

Tabela 1.1. Przybliżone masy atomowe niektórych pierwiastków

Nazwa	Symbol	Masa atomowa	Nazwa	Symbol	Masa atomowa
Argon	Ar	39,9	Lit	Li	6,9
Arsen	As	74,9	Magnez	Mg	24,3
Azot	N	14,0	Miedź	Cu	63,5
Bar	Ba	137,3	Ołów	Pb	207,2
Bor	B	10,8	Potas	K	39,1
Brom	Br	79,9	Rtęć	Hg	200,6
Chlor	Cl	35,5	Siarka	S	32,1
Cynk	Zn	65,4	Sód	Na	23,0
Fluor	F	19,0	Srebro	Ag	107,9
Fosfor	P	31,0	Tlen	O	16,0
Glin	Al	27,0	Uran	U	238,0
Hel	He	4,0	Wapń	Ca	40,1
Jod	I	126,9	Węgiel	C	12,0
Krzem	Si	28,1	Wodór	H	1,0
			Żelazo	Fe	55,8

jednostkę masy atomowej zastosowano 1/16 atomu tlenu a od roku 1961 wzorcem jest 1/12 atomu węgla. Wszystkie te zmiany były wynikiem zawiłych i nie zasługujących na bliższą analizę meandrów myśli uczonych chemików i fizyków.

Ćwiczenie 1.4. W różnych podręcznikach chemii spotykamy zadania w rodzaju:

Oblicz masę atomu fluoru w gramach wiedząc, że masa atomowa fluoru wynosi 19 u.

Jaka jest masa atomowa siarki, jeżeli bezwzględna masa atomu siarki wynosi

$5,31 \times 10^{-23}$ g?

Ile jednostek u mieści się w jednym gramie?

Możesz sobie rozwiązywać takie i podobne zadania, jeśli chcesz nabrać biegłości w operowaniu potęgami liczby 10. Zadania takie nie przyczyniają się jednak do lepszego zrozumienia chemii.

Jeszcze jedna definicja mola

Żadna z przytoczonych wyżej definicji mola nie jest stosowana przez chemików w ich codziennej pracy. Praktyczna i zupełnie poprawna definicja mola brzmi (w odniesieniu do pierwiastków chemicznych):

Mol jest to ilość gramów pierwiastka liczbowo równa jego masie atomowej.

Praktyczną użyteczność tej definicji niejednokrotnie będziemy mieli okazję sprawdzać w miarę zagłębiania się w chemię. W tej chwili za wcześnie jeszcze na podawanie szczegółowych przykładów. Już teraz jednak warto sobie uświadomić, że gdy chemik w laboratorium lub w fabryce operuje pierwiastkami chemicznymi, to nie liczy atomów, tylko posługuje się wagą i odważa potrzebne mu ilości.

Załóżmy, że dwa pierwiastki są potrzebne w takich ilościach, żeby liczby atomów były jednakowe, co często się zdarza w praktyce. Trzeba wtedy odważyć takie ilości pierwiastków, żeby ich masy były proporcjonalne do mas atomowych. Z tab. 1.1. wynika, że gdy na przykład potrzebne są jednakowe liczby atomów siarki i żelaza to można odważyć 32,1 g siarki (1 mol) i 55,8 g (1 mol) żelaza albo ilości będące jednakowymi wielokrotnościami lub ułamkami mas atomowych. Można też korzystać z innych jednostek masy i wziąć np. 32,1 ton siarki i 55,8 ton żelaza.

Ćwiczenie 1.5. Wiesz zapewne, że chemicy przeprowadzają różne reakcje chemiczne, choć jeszcze nie całkiem rozumiesz, po co to robią. Więcej o reakcjach dowiesz się w odpowiednim czasie. Jeżeli dwa pierwiastki mają reagować ze sobą, to trzeba je mieszać, ale przecież nie w przypadkowym stosunku wagowym, ale takim, żeby w mieszaninie znalazły się odpowiednie liczby atomów. Wiemy na przykład, że dwa atomy litu reagują z jednym atomem siarki. Ile gramów litu musiałbyś odważyć gdybyś zdecydował, że do reakcji użyjesz 1 g siarki?

Wskazówka: Skorzystaj z tab. 1.1. Pamiętaj, że jeśli dwa atomy litu reagują z jednym atomem siarki to dwa mole litu reagują z jednym molem siarki. Sytuacja byłaby dość katastrofalna, gdybyś nie umiał rozwiązać tego zadania bez dalszych wyjaśnień, ale nie wszystko jeszcze stracone, bo jesteś dopiero na początku uczenia się chemii.

Skąd znamy średnice atomów

Jest rzeczą zdumiewającą, jak bardzo łatwo można zmierzyć wielkość atomów, mimo że są one takie maleńkie. Dla przybliżonego wyznaczenia średnicy atomów wystarczy zmierzyć objętość jednego mola pierwiastka w stanie ciekłym lub stałym i wykorzystać liczbę Avogadra do obliczenia objętości jednego atomu, a stąd już łatwo obliczyć średnicę. Można np. wziąć mol rtęci, czyli 200,6 g i zmierzyć objętość. Wynosi ona 14,7 cm³. Oznacza to, że taką objętość zajmuje $6,02 \times 10^{23}$ atomów rtęci. Objętość jednego atomu rtęci wynosi zatem $2,4 \times 10^{-23}$ cm³, a jego średnica wyraża się liczbą $2,8 \times 10^{-8}$ cm.

U podstaw tego niezbyt dokładnego obliczenia tkwi założenie, że w ciekłej rtęci (rtęć jest cieczą w temperaturze pokojowej) atomy szczelnie wypełniają przestrzeń, czyli stykają się ze sobą. Jest to rozsądne założenie, bo ciecze nie są ściśliwe, czyli nie zmniejszają znacznie swojej objętości nawet pod bardzo wysokimi ciśnieniami. Oznacza to, że w cieczach nie ma pustych przestrzeni między atomami.

Do wyznaczania średnic atomów omówionym wyżej sposobem trzeba znać wielkość liczby Avogadra. Liczba ta została wyznaczona eksperymentalnie a dwa proste sposoby jej pomiaru poznamy później (str. 57 i 190).

1.3. Zagłębiamy do środka atomu

Atomy są podzielne

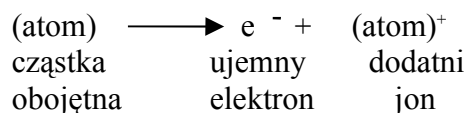
Nazwa „atom” nawiązuje do założenia, uznawanego za słuszne przez cały prawie XIX wiek, że atomy są niepodzielne (gr. atomos - niepodzielny). Rewi-

zja tego założenia stała się konieczna pod koniec XIX stulecia w wyniku badań zjawisk elektrycznych w gazach pod niskim ciśnieniem. Jest rzeczą godną uwagi, że zjawiska te badano za pomocą niezwykle prostych przyrządów, jakimi były źródła prądu stałego o wysokim napięciu, pompy pozwalające na usuwanie gazów z zamkniętych przestrzeni (tzw. pompy próżniowe) i szklane rurki zatopione z obu końców, zaopatrzone w metalowe elektrody. Zmyślne wykorzystanie tych przyrządów w doświadczeniach, w połączeniu z uważną obserwacją i logiczną interpretacją zjawisk, pozwoliły na dokonanie fundamentalnych odkryć o kolosalnym znaczeniu teoretycznym i praktycznym. Szczegóły omawiane są w podręcznikach fizyki. Tu można tylko przypomnieć, że praktyczną konsekwencją tamtych dziewiętnastowiecznych doświadczeń są m. in. kineskopy telewizyjne, lampy jarzeniowe („neonówki”), spektrometry mas i lampy emitujące promienie Roentgena a konsekwencją o fundamentalnym znaczeniu teoretycznym było odkrycie, że atomy można podzielić na składniki o ujemnym i dodatnim ładunku elektrycznym.

Wniosek o podzielności atomu jest wynikiem obserwacji, że po przyłożeniu napięcia do elektrod w rurkach wypełnionych gazem pod małym ciśnieniem pojawiają się dwa rodzaje promieniowania, które nazwano promieniowaniem katodowym i anodowym. Bliższe badania wykazały, że własności promieni katodowych nie zależą od rodzaju gazu znajdującego się w rurce i że promienie te są strumieniem lekkich, ujemnie naładowanych cząstek. Obecnie cząstki te znamy pod nazwą elektronów.

Elektron jest cząstką niepodzielną na mniejsze, czyli cząstką elementarną. Masa elektronu jest około 2000 razy mniejsza od masy 1/12 atomu węgla a jego ładunek jest najmniejszym ładunkiem elektrycznym. Jest to zatem ładunek elementarny. Wszystkie inne ładunki elektryczne są wielokrotnościami ładunku elektronu.

Promienie anodowe są strumieniem cząstek naładowanych dodatnio, czyli są strumieniem jonów dodatnich. Masa jonów tworzących promienie anodowe jest wielokrotnie większa od masy elektronu i zależy od rodzaju gazu znajdującego się w rurce. Jednoczesne pojawienie się elektronów i jonów dodatnich dowodzi, że pod wpływem wysokiego napięcia następuje rozpad elektrycznie obojętnych atomów gazu z wytworzeniem dodatnich jonów i ujemnych elektronów. Proces taki nazywamy jonizacją:



Odkrycie jonizacji w gazach pozwoliło na sformułowanie modelu, według którego atom jest zbudowany z dodatniego jądra otoczonego przez ujemne elektrony.

Dalsza dyskusja wewnętrznej budowy atomu wymaga poznania jednego z narzędzi, które na początku XX w. wykorzystano do uzyskania informacji o jądrze atomowym. Narzędziem tym były tzw. cząstki α .

Niektóre pierwiastki są radioaktywne

W roku 1896 Henri Becquerel odkrył, że sole uranu spontanicznie emitują energię w postaci niewidzialnych promieni mających zdolność przenikania przez różne przeszkody materialne. Zjawisko to nazwano radioaktywnością. Uran i tor były pierwszymi poznanymi pierwiastkami radioaktywnymi. Maria Skłodowska-Curie i Piotr Curie, kierując się spostrzeżeniem, że ruda uranowa jest bardziej radioaktywna od czystych soli uranu, poddali rudę analizie i w roku 1898 wydzielili z niej dwa nieznane dotąd pierwiastki, polon i rad. Są to silnie radioaktywne pierwiastki, znacznie przewyższające uran i tor intensywnością promieniowania. Rad jest milion razy bardziej radioaktywny niż uran. Dysponowanie tak potężnym źródłem znacznie ułatwiło badania radioaktywności i umożliwiło różne zastosowania radu, od pomiaru średnicy jądra atomowego i liczby Avogadra do leczenia nowotworów.

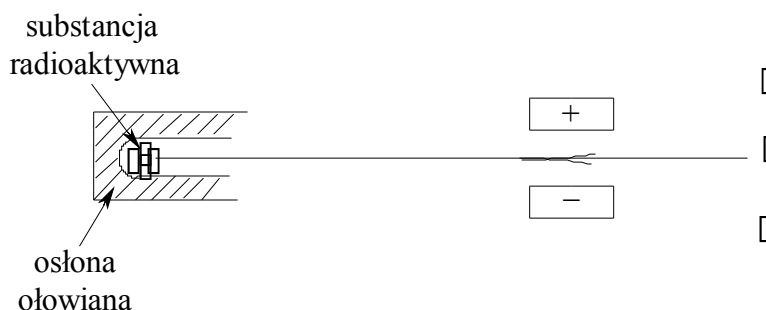
Promienie α , β i γ

Promieniowanie emitowane przez substancje radioaktywne nie jest jednorodne i można w nim wyróżnić trzy składniki, nazwane promieniami α , β i γ . Dowodzą tego doświadczenia, w których wiązka promieni przechodzi między płytkami kondensatora i pada na fluoryzujący ekran. W doświadczeniach tych część promieniowania, nazwana promieniami α , odchyła się w polu elektrycznym w kierunku bieguna ujemnego. Bliższe badania wykazały, że promienie α są strumieniem dodatnich cząstek o masie 4 w skali mas atomowych i podwójnym ładunku dodatnim. Cząstki te, są jądrami atomów helu.

Promienie β są identyczne z promieniami katodowymi, a więc odchylają się w stronę bieguna dodatniego gdy przechodzą między okładkami kondensatora. Promienie β są zatem strumieniem elektronów. Trzecia część promieniowania radioaktywnego to promienie γ . Są one falą elektromagnetyczną, nie odchylają się w polu elektrycznym i nie mają masy ani ładunku.

Promieniowanie związków radioaktywnych nie jest widoczne dla oka. Powstaje w związku z tym pytanie, jak można obserwować odchylenie się wiązki tego promieniowania w polu elektrycznym. Obserwacja jest jednak łatwa, a słu-

żą do tego różne metody. Jedną z nich polega na tym, że promieniowanie α , β i γ wywołuje świecenie tzw. ekranów fluoryzujących. Są to powierzchnie pokryte substancjami, które można pobudzać do krótkotrwałego świecenia (fluorescencji) przez naświetlanie różnymi formami energii promienistej. Znamy wiele substancji fluoryzujących a jedną z najwcześniej poznanych jest siarczek cynku ZnS. Gdy np. cząstki α padają na ekran pokryty siarczkiem cynku, to można dostrzec krótkie błyski światła (scyntyłacje) a każdy taki błysk sygnalizuje, że właśnie do ekranu dotarła jedna cząstka α .



Rys. 1.1. Rozszczepienie wiązki promieniowania w polu elektrycznym

Otrzymanie wiązki promieniowania biegnącej w jednym kierunku wymaga specjalnych zabiegów, bo promieniowanie substancji radioaktywnych rozchodzi się we wszystkie strony. Ukierunkowaną wiązkę otrzymuje się przez umieszczenie radioaktywnej próbki w ołowianym naczyniu, którego ściany absorbują promienie za wyjątkiem tych które są skierowane do wylotu naczynia.

Warto zastanowić się przez chwilę nad tym zjawiskiem, żeby zauważyć jego doniosłość. Wiemy już, jak małe są atomy, a cząstki α są jeszcze znacznie mniejsze i w żaden sposób nie można ich oglądać. Tymczasem, dzięki scyntyłacjom, pojedyncze cząstki zdradzają swoją obecność i możemy je liczyć.

Świecenie ekranów fluoryzujących nie jest zjawiskiem oglądanym tylko przez dociekliwych fizyków. Każdy z nas codziennie widzi to zjawisko gdy patrzy na ekran telewizora.

Masa atomu jest skupiona w jądrze atomowym

W roku 1910 w laboratorium profesora Ernesta Rutherforda przeprowadzone zostało jedno z najważniejszych doświadczeń w całej historii fizyki. W doświad-

czeniu tym badano przenikanie cząstek α przez bardzo cienkie folie sporządzone ze złota. Okazało się, że takie cienkie folie nie są przeszkodami dla cząstek α , które swobodnie przez nie przenikają i wywołują świecenie umieszczonego za nimi ekranu. Uważna obserwacja ekranu pokazała jednak, że bardzo nieliczne cząstki α odchylają się nieco od pierwotnego kierunku a niektóre nawet odbijają się od folii jak piłki od ściany. Można to było zauważyć na ekranie w kształcie okręgu, wewnątrz którego znajdowało się źródło promieniowania. Liczba cząstek odbitych była proporcjonalna do grubości folii. Obliczenia pokazały, że gdyby folia miała grubość jednego atomu, to odbiciu ulegałaby jedna na 10^8 cząstek α przechodzących przez folię.

Wiemy już, że średnice stykających się ze sobą atomów w cieczach i ciałach stałych są rzędu 10^{-8} cm, a wobec tego powierzchnia ich przekroju jest rzędu $(10^{-8})^2 = 10^{-16}$ cm². Doświadczenie Rutherforda dowodzi, że cząstki α swobodnie przenikają przez atomy, ale czasem napotykać na twarde i ciężkie „przeszkody”, od których odbijają się. Z częstotliwości tych odbić wynika, że powierzchnia przekroju przeszkód jest 10^8 razy mniejsza od powierzchni przekroju atomu, wynosi zatem $10^{-16} : 10^8 = 10^{-24}$ cm². Średnica przeszkód jest więc rzędu 10^{-12} cm.

Znajdujące się w atomach przeszkody, które w doświadczeniu Rutherforda odbijały cząstki α , nazwano jądrami atomowymi. Skupiają one praktycznie całą masę atomu (elektrony są bardzo lekkie) i cały ładunek dodatni. Znaczenie doświadczenia Rutherforda wynika stąd, że na jego podstawie stworzono model budowy atomu jako tworzywa złożonego z dodatniego i małego jądra, otoczonego przez ujemne elektrony.

Bliższe poznanie budowy atomu wymaga zaznajomienia się z budową jądra atomowego i z regułami, rządzącymi rozmieszczeniem elektronów w atomie.

Ćwiczenie 1.6. Wyobraź sobie, że gang podwórkowy zawiązał ci oczy i postawił przed płotem, do którego nie wolno ci podejść ale możesz rzucać w ten płot kamieniami. Odzyskasz wolność gdy powiesz, jaka liczba wyraża stosunek szerokości desek do odstępów między deskami w tym płocie. Omów czynności eksperymentalne i rozumowanie, prowadzące do rozwiązania problemu. Którym ze swoich zmysłów posłużysz się w tym doświadczeniu?

Ćwiczenie 1.7. Zastosuj wynikającą z doświadczenia Rutherforda średnicę 10^{-12} cm

do obliczenia objętości jądra atomu złota. Następnie oblicz objętość jednego mola jąder atomów złota przy założeniu, że przylegają one ściśle do siebie. Dla uproszczenia załóż, że jądra atomowe mają kształt sześciątów. Nie jest to prawdą, ale przy takim założeniu będziesz mógł łatwo wykonać obliczenia i nie popełnisz dużego

błądu. Z układu okresowego (str. 43) weź masę jednego mola atomów złota i wykorzystaj wyliczoną przez siebie objętość do obliczenia gęstości materii zbudowanej wyłącznie z jąder atomowych, bez elektronów. Czy mógłbyś udźwignąć jeden milimetr sześcienny takiej materii?

Jądro atomowe składa się z protonów i neutronów

Składników jąder atomowych nie można rozpoznać w doświadczeniach tak prostych jak te, w których badano zjawiska elektryczne w gazach pod niskim ciśnieniem lub przenikanie cząstek α przez folie metalowe. Nasza wiedza o składnikach jąder pochodzi z chemii nuklearnej (chemii jądrowej). Jest to raczej dziedzina fizyki niż chemii, zajmująca się radioaktywnymi przemianami pierwiastków.

Liczne doświadczenia nuklearne dowodzą, że jądra atomowe, mimo bardzo małych rozmiarów, mają wewnętrzną budowę i składają się z cząstek jeszcze od nich mniejszych. Składnikami jąder są cząstki nazwane protonami i neutronami. Masy tych cząstek wynoszą w przybliżeniu 1 u w skali mas atomowych. Neutrony są elektrycznie obojętne a protony mają ładunek równy co do wielkości ładunkowi elektronu, ale o przeciwnym znaku.

Tabela 1.2. Składniki atomu

Nazwa	Symbol	Ładunek	Masa, u
Proton	p	+1	1,007
Neutron	n	0	1,009
Elektron	e	-1	0,00055

Atomy są zatem zbudowane z trzech rodzajów cząstek: w jądrze znajdują się protony i neutrony a przestrzeń wokół jądra jest wypełniona przez elektrony. Praktycznie cała masa atomu skupiona jest w jądrze, bo elektrony są bardzo lekkie w porównaniu z protonami i neutronami. Składniki jądra, czyli protony i neutrony, są nazywane nukleonami (ang. nucleus - jądro). Dawniej nukleony uważano za cząstki elementarne, czyli niepodzielne na mniejsze. Obecnie wiemy, że protony i neutrony mają wewnętrzną strukturę.

Liczba protonów decyduje o chemicznych własnościach pierwiastka

Atomy są elektrycznie obojętne, a więc liczba elektronów w atomie musi być równa liczbie protonów. W reakcjach chemicznych nie uczestniczą jądra atomowe, tylko elektrony otaczające jądra, a zatem własności chemiczne muszą zależeć od liczby elektronów. Ponieważ ich liczba jest określona przez liczbę protonów, to w ostatecznym rozrachunku o chemicznych własnościach atomów decyduje liczba protonów w jądrze atomowym.

Liczba protonów w jądrze atomowym określa pierwiastek chemiczny. Jeżeli dwa atomy mają taką samą liczbę protonów, to należą do tego samego pierwiastka, a gdy ich liczby protonów nie są jednakowe, to są one atomami różnych pierwiastków.

Doszliśmy w ten sposób do nowoczesnej definicji pierwiastka. Możemy ją teraz uzupełnić definicją liczby atomowej:

Pierwiastek chemiczny jest rodzajem materii zbudowanym z atomów o jednakowej liczbie protonów.

Liczba protonów w jądrze jest nazywana liczbą atomową albo liczbą porządkową pierwiastka.

Atomy tego samego pierwiastka mogą mieć różne liczby neutronów

Z przykładu podanego na str. 17 wynika, że uran składa się z atomów o różnych masach. Oznacza to, że nie wszystkie atomy jednego pierwiastka muszą być identyczne, gdyż mogą różnić się masą. Jest to możliwe dlatego, że liczba neutronów w jądrze nie jest ściśle ograniczona przez liczbę protonów. Większość pierwiastków składa się z dwóch lub z większej liczby rodzajów atomów, różniących się zawartością neutronów w jądrach, a więc mających różne masy atomowe.

Odmiany pierwiastka różniące się masą atomową nazywamy izotopami.

Do scharakteryzowania atomu pierwiastka potrzebne są zatem dwie wielkości, liczba atomowa i masa atomowa. Zamiast masy atomowej czasem wygodniej jest korzystać z pojęcia liczby masowej:

Liczba masowa jest to suma protonów i neutronów w jądrze atomowym.

Liczby masowe zawsze są liczbami całkowitymi.

Liczby masowe znajdują zastosowanie do zapisywania izotopowych odmian pierwiastków. Jest regułą, że liczbę masową umieszczamy u góry a liczbę atomową u dołu z lewej strony symbolu pierwiastka:



Pierwiastki są najczęściej mieszaninami izotopów

Masy nukleonów bardzo mało różnią się od jedności (tab. 1.2.), ale rzut oka na tab. 1.1. pokazuje, że masy atomowe wielu pierwiastków znacznie odbiegają od liczb całkowitych. Przyczyna leży w tym, że liczne pierwiastki chemiczne składają się z izotopów, a więc ich masy atomowe są wartościami średnimi, wynikającymi z zawartości izotopów oraz ich mas atomowych.

Gdy znane są masy atomowe izotopów, to skład izotopowy pierwiastka można obliczyć z jego masy atomowej. Wiemy np., że masa atomowa boru wynosi 10,81 i że naturalny bor składa się z izotopów ^{10}B i ^{11}B . Dokładne masy atomowe izotopów boru wynoszą 10,013 i 11,009 u. Tok rozumowania wiodący do obliczenia składu izotopowego jest następujący:

100 atomów naturalnego boru waży $100 \cdot 10,81$ u
 100 atomów naturalnego boru zawiera x atomów ^{11}B , których łączna masa w jednostkach u wynosi $11,009x$ oraz $(100-x)$ atomów ^{10}B o masie $10,013(100-x)$ jednostek u
 stąd wynika

$$\begin{aligned} 11,009x + 10,013(100-x) &= 100 \cdot 10,81 \\ x &= 80,02 \end{aligned}$$

Otrzymany wynik oznacza, że w naturalnym borze na 80 atomów ^{11}B przypada 20 atomów lżejszego izotopu ^{10}B . W podobny sposób ze znanych zawartości izotopów o znanych masach można obliczać średnie masy atomowe pierwiastków, ale w praktyce chemicznej nie zachodzi potrzeba wykonywania takich obliczeń.

Ćwiczenie 1.8. Jeżeli na 80 atomów ^{11}B przypada 20 atomów ^{10}B , to jaki jest izotopowy skład naturalnego boru w procentach wagowych?

Ćwiczenie 1.9. Występujący w przyrodzie węgiel ma masę atomową 12,01 i składa się z izotopów ^{12}C i ^{13}C . Ile atomów cięższego izotopu przypada na 100 atomów ^{12}C ? Zdarza się czasem, że chemicy muszą wykonywać takie obliczenia. Uwaga: liczby masowe są w przypadku węgla dokładnymi masami atomowymi.

1.4. W przestrzeni wokół jądra atomu znajdują się elektrony

Dlaczego ujemne elektrony nie spadają na dodatnie jądra atomowe?

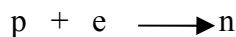
Wynikający z doświadczenia Rutherforda model atomu, zbudowanego z ujemnych elektronów rozmieszczonych wokół dodatnich jąder atomowych, tylko pozornie jest prosty. Trudność zrozumienia takiego modelu wynika stąd, że według prawa Coulomba elektrostatyczne przyciąganie powinno doprowadzić do zetknięcia elektronów z jądrami. Atomy są jednak trwałe, a więc muszą istnieć jakieś siły przeciwdziałające zbliżaniu się elektronów do jąder. Sił tych nie można jednak zrozumieć ani opisać za pomocą praw fizyki klasycznej, opisującej świat makroskopowy czyli świat dużych obiektów.

W świecie atomów i cząstek subatomowych (mniejszych niż atomy) obowiązują

prawa tzw. fizyki kwantowej. Nazwa pochodzi od słowa „kwant”, oznaczającego określoną porcję energii. Według fizyki kwantowej energia jest przekazywana w kwantach o wielkości określonej dla danego układu, a nie w porcjach dowolnych. Później poznamy wynikające stąd konsekwencje o podstawowym znaczeniu dla zrozumienia budowy atomów. Zrozumienie praw i metod fizyki kwantowej nie jest możliwe bez głębszych studiów, ale na szczęście nie jest potrzebne dla zrozumienia chemii na poziomie elementarnym.

Matematyczne metody fizyki kwantowej pozwalają na dokładne opisy prostych atomów i cząsteczek i na przewidywanie zjawisk, ale są dostępne tylko dla bardzo małej grupy specjalistów. Reszta ludzkości musi pogodzić się z tym, że świata atomów nie można opisać w sposób intuicyjnie rozumiały.

Wyobrażenie o „barierze” odgradzającej elektrony od jądra atomowego daje przykład atomu wodoru. Jest to atom najprostsz, zbudowany z jednego protonu i jednego elektronu. Atom wodoru jest bardzo trwały i nie ma żadnej skłonności do przekształcania się w neutron, co byłoby skutkiem połączenia elektronu z protonem:



Nie znamy takiej przemiany w przypadku atomu wodoru, natomiast dobrze znana jest przemiana odwrotna: wydobyte z jądra atomowego „swobodne” neutrony spontanicznie i szybko przekształcają się w protony i elektrony:



Przy rozpadzie neutronu wydziela się bardzo dużo energii, a więc proces odwrotny, synteza neutronu z protonu i elektronu, wymagałby dostarczenia wielkiej porcji energii z zewnątrz. Dlatego atom wodoru nie przekształca się w neutron. Wiemy zatem, że nadmierne zbliżenie elektronu do protonu jest niekorzystne pod względem energetycznym, ale dalej nie rozumiemy, dlaczego tak jest.

Cząstka czy fala?

Opis elektronowej budowy atomu nie byłby możliwy bez uwzględnienia falowej natury elektronu. W starych podręcznikach chemii można znaleźć model atomu wodoru, w którym elektron jest po prostu ujemną cząstką. Elektron krąży wokół protonu a siła odśrodkowa utrzymuje go na orbicie, bo przeciwdziała przyciąganiu elektrostatycznemu. Model taki jest jednak niezgodny nawet z prawami fizyki klasycznej, bo krążący elektron, tak samo jak każdy ładunek elektryczny poruszający się po zakrzywionym torze, byłby źródłem promieniowania elektromagnetycznego. Emisja promieniowania oznacza stratę energii, a więc krążący elektron musiałby zbliżać się do protonu aż do zderzenia z nim.

Model atomu z krążącymi wokół jądra elektronami kusi swoją prostotą przez podobieństwo do układów planetarnych, dlatego w podręcznikach nie tak od razu z niego zrezygnowano. W roku 1913 Niels Bohr założył, że elektron w atomie nie może mieć dowolnej energii, czyli nie może przebywać w dowolnej odległości od jądra atomu. A to już jest fizyka kwantowa: Bohr przyjął, że energia elektronu nie może zmieniać się w sposób ciągły, a tylko skokowo, jest więc kwantowana. W modelu Bohra kwantowane są również promienie orbit, bo mogą przyjmować tylko niektóre wartości. Trzeba było jednak zrezygnować z modelu atomu zgodnego z założeniami Bohra, bo w przypadku atomów bardziej złożonych od atomu wodoru wnioski wyprowadzane na podstawie modelu Bohra nie były zgodne z obserwacjami doświadczalnymi.

Możliwość lepszego opisu atomu pojawiła się dopiero po roku 1924, kiedy to Louis de Broglie wykazał, że cząstki materialne mają własności falowe. Jest to szczególnie ważne i łatwo dostrzegalne w przypadku małych cząstek, takich

jak elektrony. Przecież właśnie na falowych własnościach elektronu oparte jest działanie mikroskopów elektronowych.

Rozpoznanie falowej natury cząstek dało początek nowej metodzie opisu atomów, znanej pod nazwą mechaniki falowej. Według tej metody elektron w atomie jest trójwymiarową falą, wypełniającą przestrzeń wokół jądra atomowego. Takie ujęcie pozwala na dokładny opis energii i rozmieszczenia elektronów w atomach za pomocą odpowiednich równań matematycznych, ale zupełnie nie da się pogodzić z naszym rozumieniem świata, wykształconym przez obserwację obiektów makroskopowych.

Mechanika falowa jest wysoce abstrakcyjną częścią fizyki, operującą zaawansowanym aparatem matematycznym. Dlatego w elementarnym kursie chemii próby przybliżenia tej metody czytelnikom są skazane na niepowodzenie. Można jednak pokazać wnioski, jakie wynikają z zastosowania mechaniki falowej do opisu elektronów w atomach. Wnioski te mają ogólne znaczenie i ułatwiają zrozumienie chemii.

Skąd czerpiemy informacje o energii elektronu w atomie?

Atomy „porozumiewają się” z nami za pomocą światła, jakie emitują lub pochłaniają. Obraz światła, otrzymywany po jego przejściu przez pryzmat, jest nazywany widmem. Widmo światła emitowanego jest widmem emisyjnym. Rozgrzane ciała stałe i ciecze emitują widmo ciągłe, to znaczy takie, w którym długość fali światła zmienia się stopniowo, a nie skokowo. Widma ciągłe nie informują nas o budowie atomu, w przeciwieństwie do widm nieciągłych, wysyłanych przez gazy.

Atomy w gazach, pobudzone do świecenia przez wysoką temperaturę, emitują światło o widmie nieciągłym, złożonym z niewielu linii (prążków). W widmie atomu wodoru jest kilkanaście linii, położonych w różnych zakresach długości fali świetlnej, od ultrafioletu do podczerwieni.

Wszelkie światło, jakie widzimy w otaczającym nas świecie, pochodzi od zmian położenia elektronów względem jąder atomowych. Elektron znajdujący się dalej od jądra ma wyższą energię od elektronu położonego bliżej. Dlatego mówimy, że elektrony mogą znajdować się na różnych poziomach energetycznych. Przejściu elektronu z wyższego poziomu na niższy towarzyszy emisja fotonu, czyli kwantu energii świetlnej. Odwrotne zjawisko, czyli przejście z niższego na wyższy poziom energetyczny, wymaga pobrania energii z otoczenia atomu. Energię kwantów emitowanego światła można odczytać z położenia linii w widmie emisyjnym. Analiza widma liniowego pozwala zatem na obliczenie różnic energii między poszczególnymi poziomami energetycznymi.

mi w atomie. Szczegóły analizy widm możemy pominąć, bo sprawa ta należy do fizyki. Musimy jednak pamiętać, że z analizy widm wypływa następujący wniosek:

Elektrony w atomach mogą zajmować różne poziomy energetyczne.

Z mechaniki falowej wynikają reguły rozmieszczenia elektronów w atomach

Zmierzona na podstawie widma energia elektronu na różnych poziomach energetycznych w atomie wodoru zgadza się bardzo dobrze z energią obliczoną metodami mechaniki falowej. Z widm nie można wywnioskować niczego więcej oprócz energii, ale mechanika falowa daje nam również wyobrażenie o kształcie przestrzeni zajmowanych przez elektrony na różnych poziomach energetycznych. Czytelnika trzeba jednak przestrzec, że w tym miejscu wkraczamy na teren bardzo wysublimowanej abstrakcji.

Mechanika falowa posługuje się równaniami matematycznymi, opisującymi trójwymiarowe fale stojące. Równania te należą do kategorii równań różniczkowych, których rozwiązaniami nie są liczby, ale funkcje matematyczne. Oprócz funkcji opisujących energię elektronu można też wyprowadzić funkcje falowe, opisujące kształt przestrzeni zajmowanych przez elektrony. Tu natrafiamy na kolejną trudność pojęciową, domagającą się wyjaśnienia. Jak bowiem należy rozumieć „zajmowanie przestrzeni przez elektrony”?

Według mechaniki falowej nie można określić położenia elektronu, a tylko prawdopodobieństwo znalezienia go w dowolnym miejscu wokół jądra atomu. „Zajmowanie przestrzeni” trzeba zatem rozumieć jako prawdopodobieństwo znalezienia elektronu. Jakiś obszar przestrzeni jest zajęty przez elektron, jeżeli dla dowolnego punktu w tym obszarze istnieje określone prawdopodobieństwo spotkania elektronu. Dochodzimy tu do bardzo ważnego pojęcia orbitalu:

Orbitalem nazywamy tę część przestrzeni wokół jądra atomowego, w której może znajdować się elektron.

Pojęcie orbitalu zajmuje w chemii ważne miejsce, ponieważ jest wykorzystywane przy interpretacji wiązań chemicznych.

Liczby kwantowe

Równania mechaniki falowej znajdują sensowne rozwiązania tylko przy określonych wartościach pewnych parametrów, czyli wielkości stałych, występujących w tych równaniach. Parametry te są nazywane liczbami kwantowymi. Niech nas nie przeraża ten tajemniczo brzmiący termin, bo przecież chodzi tu tylko o liczbowe współczynniki w równaniach, których nie musimy się uczyć, żeby zrozumieć chemię. Musimy jednak zdefiniować liczby kwantowe, bowiem będziemy z nich korzystać przy „porządkowaniu” elektronów w atomach.

Ćwiczenie 1.10. Może tego nie pamiętasz, ale ucząc się fizyki spotkałeś się już z równaniem matematycznym, w którym występuje jedna z liczb kwantowych. Weź zatem podręcznik fizyki i w rozdziale opisującym widmo emisyjne wodoru znajdź wzór na energię fotonów emitowanych podczas przeskoku elektronu z wyższych na niższe poziomy energetyczne.

Do opisu elektronów w atomach potrzebne są cztery liczby kwantowe:

1. Główna liczba kwantowa n , określająca energię elektronu i rozmiary orbitalu zajętego przez elektron, czyli odległość elektronu od jądra atomu.

Główna liczba kwantowa jest niewielką, dodatnią liczbą całkowitą

$$n = 1, 2, 3, 4 \dots$$

2. Liczba kwantowa l , nazywana też poboczną albo orbitalną liczbą kwantową, określa kształt orbitalu zajętego przez elektron a częściowo także energię elektronu. Dla każdej wartości głównej liczby kwantowej istnieją poboczne liczby kwantowe, wynikające z zależności:

$$l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$$

Dla $n = 1$ mamy zatem tylko jedną orbitalną liczbę kwantową $l = 0$ a dla $n = 2$ są dwie wartości l , wynoszące 0 i 1.

3. Magnetyczna liczba kwantowa m określa kierunki orbitali l w przestrzeni.

Nazwa pochodzi stąd, że elektrony na orbitalach o różnej orientacji przestrzennej inaczej „odczuwają” zewnętrzną

pole magnetyczne. Liczba kwantowa m może być zerem albo ujemną lub dodatnią liczbą całkowitą, zawartą w przedziale między $-l$ i $+l$:

$$m = -l \dots 0 \dots +l$$

Dla $l = 1$ mamy zatem trzy przestrzenne orientacje orbitali, odpowiadające trzem magnetycznym liczbom kwantowym $-1, 0, +1$.

4. Elektrony o jednakowych wartościach liczb n, l i m muszą różnić się spinową liczbą kwantową m_s . Liczba ta może przyjmować tylko dwie wartości, $1/2$ i $-1/2$.

Nazwa pochodzi stąd, że gdy w roku 1925 pierwszy raz zastosowano spinową liczbę kwantową do opisu elektronu w atomie, to powiązano ją z ruchem wirowym elektronu (ang. to spin - wirować). Taka interpretacja nie jest jednak możliwa w mechanice falowej, według której elektron jest falą, a nie wirującą kulką. Musimy zatem pozostać przy interpretacji liczby spinowej jako jeszcze jednej wielkości stałej w równaniach falowych.

W dalszych rozważaniach pomocne będzie zestawienie wartości liczb kwantowych l i m , odpowiadających kolejnym wartościom głównej liczby kwantowej.

Tabela 1.2. Wartości liczb kwantowych n, l, m

n	l	m
1	0	0
2	0	0
2	1	-1, 0, +1
3	0	0
3	1	-1, 0, +1
3	2	-2, -1, 0, +1, +2
4	0	0
4	1	-1, 0, +1
4	2	-2, -1, 0, +1, +2
4	3	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3

Wykorzystanie liczb kwantowych do „uporządkowania” elektronów w atomach wymaga jeszcze wprowadzenia dodatkowych reguł i oznaczeń literowych. Znalezienie jakiegoś porządku w rozmieszczeniu elektronów wokół jądra atomowego byłoby bardzo trudne, gdyby elektrony nie stosowały się do reguły, znanej jako **zakaz Pauliego**:

W atomie nie może być elektronów, dla których wszystkie cztery liczby kwantowe byłyby takie same. Jeżeli liczby kwantowe n , l i m dwóch elektronów są takie same, to elektrony te zajmują jeden orbital i różnią się tylko wartościami liczby spinowej m_s . **Na jednym orbitalu nie może być więcej niż dwa elektrony**, bo liczba spinowa przyjmuje tylko dwie wartości!

Przy opisie elektronowej budowy atomów stosuje się określenia „powłoka elektronowa” i „podpowłoka elektronowa”. Te niezbyt zgrabne terminy nawiązują do wyobrażenia, że elektrony otaczają jądra atomowe ze wszystkich stron, czyli niejako je okrywają. Zamiast o „powłokach” i „podpowłokach” można mówić o poziomach i podpoziomach energetycznych.

W atomach wyróżniamy powłoki (poziomy energetyczne), odpowiadające głównym liczbom kwantowym n . Poziomy te są czasem oznaczane dużymi literami:

liczba n	1	2	3	4.....
litera	K	L	M	N.....

Elektrony w obrębie powłoki mogą mieć nieco różne energie, ponieważ mogą znajdować się na podpowłokach, odpowiadających różnym wartościom pobocznych liczb kwantowych l . Podpowłoki oznaczamy liczbami lub symbolami literowymi:

liczba l	0	1	2	3
litera	s	p	d	f

Symbole literowe s, p, d, f pochodzą ze spektroskopii i przypominają, że wszystkie nasze wyobrażenia o poziomach energetycznych elektronów mają początek w badaniach światła wysyłanego przez atomy.

Liczba orbitali

Z zależności między liczbami kwantowymi i z zakazu Pauliego wynika liczba orbitali na poszczególnych poziomach energetycznych. Gdy $n = 1$ to jedyną możliwą wartością liczb l i m jest zero. Wynika stąd, że elektrony na tym najniższym poziomie energetycznym mogą różnić się tylko wartościami liczby spinowej, a zatem nie może ich być więcej niż dwa i mogą zajmować jeden orbital. To samo dotyczy wszystkich podpowłok o $l = 0$ (podpowłok s), niezależnie od wartości głównej liczby kwantowej.

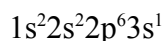
Dla $n = 2$ poboczna liczba kwantowa może przyjąć dwie wartości, $l = 0$ oraz $l = 1$. Liczba elektronów s ($l = 0$) jest wyjaśniona powyżej. Elektron w podpowłoce p ($l = 1$) może mieć jedną z trzech magnetycznych liczb kwantowych, a każdej z nich mogą odpowiadać dwie wartości liczby spinowej. Podpowłoka p może zatem zawierać co najwyżej sześć elektronów, rozmieszczonych w trzech orbitalach. Dla $n = 2$ mamy zatem cztery orbitale (jeden orbital 2s i trzy orbitale 2p), na których mieści się maksymalnie osiem elektronów. Analogiczne rozumowanie dla większych wartości n prowadzi do wniosku, że dla $n = 3$ jest 9 orbitali a dla $n = 4$ liczba orbitali wynosi 16, a zatem maksymalne liczby elektronów wynoszą 18 dla $n=3$ i 32 dla $n=4$.

Ćwiczenie 1.11. Przeprowadź wywód liczby orbitali na poziomach $n = 3$ i $n = 4$.

Tabela 1.3. Liczby orbitali w atomach

Liczby kwantowe		Typ orbitalu	Liczba orbitali w podpowłoce
n	l		
1	0	1s	1
2	0	2s	1
2	1	2p	3
3	0	3s	1
3	1	3p	3
3	2	3d	5
4	0	4s	1
4	1	4p	3
4	2	4d	5
4	3	4f	7

Nie wszystkie orbitale muszą być wypełnione elektronami. Niektóre mogą być puste albo mogą zawierać tylko po jednym elektronie. Kombinacje liczb kwan-
towych informują tylko o tym, ile orbitali, czyli obszarów przestrzeni wokół jądra atomowego, jest do dyspozycji dla elektronów na danym poziomie energetycznym. Rzeczywiste obsadzenie elektronami zapisujemy za pomocą liczb umieszczonych u góry z prawej strony symbolu orbitalu. Np. zapis



oznacza atom, który zawiera 11 elektronów, rozmieszczonych na orbitalach 1s, 2s, 2p i 3s. Obsadzenie orbitali elektronami nazywamy **konfiguracją elektronową atomów**.

Ćwiczenie 1.12. Atomy jakich pierwiastków mają konfiguracje elektronowe a - c?
a. $1s^2$; b. $1s^2 2s^2$; c. $1s^2 2s^2 2p^6$

Ostrzeżenie! Egzaminatorzy bardzo lubią pytać o konfiguracje elektronowe atomów!

Kolejność obsadzania orbitali elektronami

Można sobie wymyślać różne konfiguracje elektronowe, ale tylko niektóre z nich będą poprawne. Nie jest np. poprawna konfiguracja $1s^1 2s^2 2p^5$, bo nie jest zgodna z **regułą rozbudowy konfiguracji elektronowych**. Reguła ta brzmi:

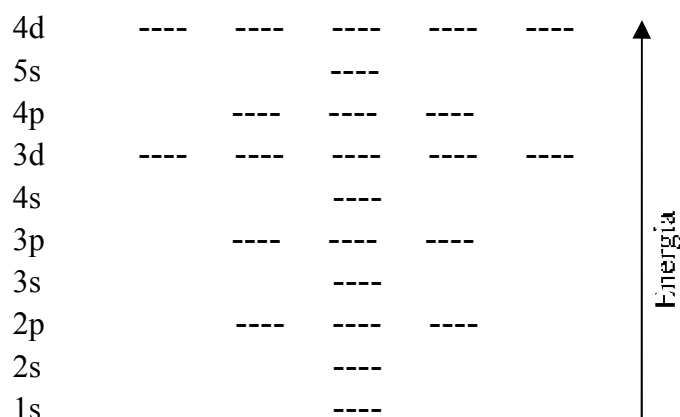
Elektrony nie zajmują orbitali o wyższej energii, dopóki nie zostaną całkowicie wypełnione orbitale o energii niższej.

Reguła rozbudowy konfiguracji elektronowych nie wystarcza do przewidywania rozmieszczenia elektronów, bo nie uwzględnia ważnej sprawy wypełniania elektronami orbitali o jednakowej energii. Są to orbitale o takich samych liczbach n i l , różniące się wartościami magnetycznych liczb kwantowych. Np. wszystkie trzy orbitale 2p mają jednakowe energie a różnią się tylko kierunkiem w przestrzeni. Obsadzenie takich orbitali elektronami odbywa się według **reguły Hunda**:

Na danym poziomie energetycznym liczba niesparowanych elektronów jest możliwie największa.

Zrozumieniu reguły rozbudowy i reguły Hunda pomaga prześledzenie zależności poziomów energetycznych od liczb kwantowych. Jest to potrzebne też

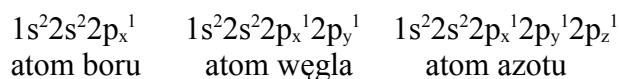
do zrozumienia układu okresowego pierwiastków (str. 42) Rys.1.1 pokazuje wzrost energii elektronu ze wzrostem głównej liczby kwantowej n . Informacje o energii zawarte w tym rysunku musimy przyjąć bez wyjaśnień. Dla uproszczenia pominięte zostały orbitale o energiach wyższych od energii orbitali 4d. Z rysunku można odczytać, które orbitale mają identyczne energie. Rysunek informuje też o liczbie orbitali.

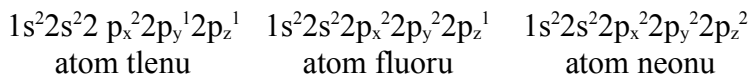


Rys. 1.2. Energia elektronu na różnych orbitalach.

Z reguły Hunda wynika, że orbitale o jednakowych energiach, np. trzy orbitale 2p albo pięć orbitali 3d, są najpierw obsadzone pojedynczymi elektronami, a dopiero potem mogą przyjmować następne elektrony.

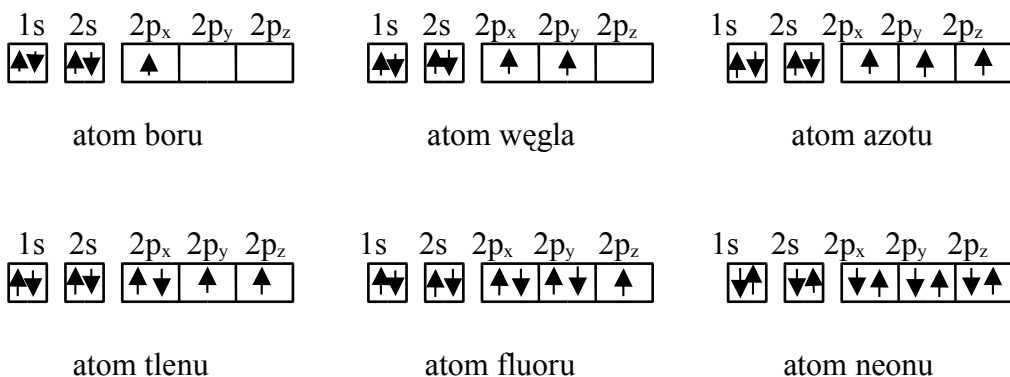
Orbitale p są ułożone wzdłuż trzech kierunków przestrzeni, wyznaczonych przez osie współrzędnych x, y, z. Mamy zatem orbitale p_x , p_y i p_z . Reguła Hunda przewiduje następującą kolejność wypełniania orbitali p (na przykładzie atomów boru, węgla, azotu, tlenu, fluoru i neonu):





Szczegółowa znajomość reguły Hunda nie jest potrzebna do zrozumienia chemii na poziomie elementarnym i moglibyśmy sobie darować jej dalsze rozważanie, gdyby nie wielkie upodobanie tej reguły przez egzaminatorów. Żeby zatem nie narażać czytelnika na nieprzyjemności musimy jeszcze omówić spotykany niemal w każdym podręczniku sposób pokazywania konfiguracji elektronowej za pomocą kwadracików, mających reprezentować orbitale.

Rysunek 1.2 pokazuje konfiguracje w konwencji „kwadracikowej”. Strzałki reprezentują elektrony i pokazują ich spin. Jeżeli strzałki są zwrócone w tych samych kierunkach, to liczby spinowe elektronów są takie same. Elektrony tworzące pary, tzn. zajmujące ten sam orbital, muszą mieć spiny o przeciwnych kierunkach.



Rys. 1.3. Konfiguracje elektronowe atomów B, C, N, O, F i Ne.

Ćwiczenie 1.13. Przedstaw w konwencji kwadracikowej konfigurację elektronową atomu o liczbie porządkowej 25.

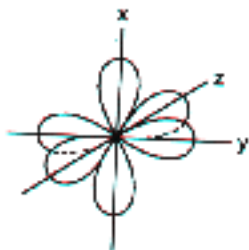
Ćwiczenie 1.14. Wskaż błędy w następujących konfiguracjach: $1s^1 2s^2$; $1s^2 2s^3$; $1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^0$

Kształty i kierunki orbitali

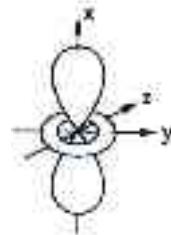
Orbitale s mają symetrię kulistą. Oznacza to, że elektrony na orbitalach s otaczają jądra atomów jednakowo ze wszystkich stron. Dobrze tu pasuje sło-

wo „powłoka”, bo elektrony s zajmują przestrzeń o kształcie kuliste warstwy. Największe prawdopodobieństwo spotkania elektronu występuje w pewnej odległości od jądra, nazywanej promieniem orbitalu s. Ze wzrostem głównej liczby kwantowej n następuje wzrost promieni orbitali s. W atomach wieloelektronowych elektrony zajmują kilka współśrodkowych orbitali s o różnych wartościach n .

Kształty orbitali p, d i f nie poddają się próbom intuicyjnego zrozumienia. Orbitale p przypominają „przestrzenne ósemki”, położone wzdłuż trzech osi układu współrzędnych (rys.1.4). Wynika stąd, że orbitale p są do siebie prostopadłe.



Rys. 1.4. Kształt i wzajemne ułożenie orbitali p



Rys. 1.5. Jeden z orbitali d

Poglądowa interpretacja kształtów orbitali p i d napotyka na trudności. Obrazki jak na rys. 1.5 nie przybliżają nas niestety do zrozumienia, dlaczego przestrzeń zajęta przez elektrony p ma taki dziwny kształt. Jeszcze trudniej pogodzić się z faktem, że orbitale wszystkich typów mają wspólny środek, a więc orbitale p i s muszą się wzajemnie przenikać. Najwidoczniej elektrony w ich falowej interpretacji mogą zajmować jednocześnie te same obszary przestrzeni.

Abstrakcyjny charakter mechaniki falowej jeszcze bardziej jaskrawo występuje w przypadku orbitali d i f. Np. jeden z orbitali d ma kształt orbitalu p, przewleczonego przez kółko (rys. 1.5). Na szczęście nie musimy analizować orbitali d i f w elementarnym kursie chemii.

Na zakończenie tych dosyć długich i wcale niełatwych wywodów o poziomach energetycznych i orbitalach w atomach wypada zadać pytanie:

Jakie korzyści uczącym się chemii przynosi zapoznanie się z elektronową budową atomów?

Odpowiedź na to pytanie jest następująca:

Trzeba poznać poziomy energetyczne i przestrzenne rozmieszczenie elektronów w atomach jeśli chce się zrozumieć układ okresowy pierwiastków. Minimalne choćby wyobrażenie o orbitalach jest potrzebne do zrozumienia wiązań chemicznych.

1.5. Układ okresowy pierwiastków

Dlaczego układ „okresowy”?

Układ okresowy jest tablicą pierwiastków chemicznych, uszeregowanych według wzrastających liczb porządkowych i tak ułożonych, żeby pierwiastki o o podobnych własnościach znajdowały się w pionowych kolumnach tablicy.

Już w szkole podstawowej uczymy się o Mendelejewie, który w połowie XIX w. uporządkował pierwiastki w tablicy nazywanej układem okresowym. Podstawą uporządkowania były masy atomowe, gdyż nie było jeszcze wtedy znane pojęcie liczby porządkowej. Zaslugą Mendelejewa jest, że zauważył okresowy charakter zmian własności chemicznych i fizycznych, dający się dostrzec po uszeregowaniu pierwiastków według rosnących mas atomowych. Dostrzeżenie okresowości wcale nie było łatwe w czasach Mendelejewa bo jeszcze nie wszystkie pierwiastki były wtedy znane. Nie będziemy jednak analizować tych trudności, ponieważ to należy już od dawna do historii chemii. Skoncentrujemy raczej naszą uwagę na istocie sprawy i na właściwym rozumieniu słów.

„Okresowość zmian” własności oznacza, że przy „odliczaniu” pierwiastków w kolejności liczb porządkowych, w regularnych odstępach pojawiają się pierwiastki o podobnych własnościach. Odstępy między podobnymi pierwiastkami są regularne, czyli stosują się do określonej reguły, ale wcale nie są jednakowe. Odstępy te można odczytać z układu okresowego. Podobne do siebie są na przykład pierwiastki z pierwszej pionowej kolumny układu, czyli lit, sód, potas, rubid, cez i frans. Liczby porządkowe (liczby protonów w jądrach atomowych) tych pierwiastków wynoszą kolejno 3, 11, 19, 37, 55 i

87. Widać z tego przykładu, że różnice liczb porządkowych kolejnych pierwiastków w kolumnie wyrażają się liczbami 8, 8, 18, 18 i 32. Takie same liczby otrzymujemy rozpatrując pierwiastki z innych pionowych kolumn układu okresowego. Liczby te są liczbami pierwiastków w okresach. Zbliżyliśmy się do zrozumienia układu okresowego gdy sobie przypomnimy, że liczby 8, 18, 32 wyrażają maksymalną liczbę elektronów w powłokach o wzrastających wartościach głównej liczby kwantowej n (str. 37).

Ćwiczenie 1.15. W trzech miejscach układu okresowego kolejność pierwiastków nie jest zgodna z kolejnością według wzrastających mas atomowych. Znajdź te miejsca.

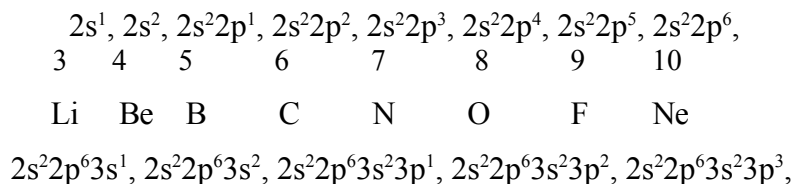
U podstaw układu okresowego leży elektronowa konfiguracja atomów

Pierwiastki o podobnych własnościach mają podobne konfiguracje elektronów w zewnętrznych powłokach

Atomy mogą zawierać bardzo dużo elektronów, np. atom uranu ma ich aż 92, ale ze światem zewnętrznym, czyli z innymi atomami, stykają się tylko elektrony powłok zewnętrznych, najbardziej oddalonych od jądra atomowego. Dlatego nie dziwi nas, że własności pierwiastka, które muszą przecież zależeć od interakcji atomów z otoczeniem, zależą od liczby elektronów na zewnętrznej powłoce.

Okresowy charakter zmian własności pierwiastków wynika stąd, że liczby elektronów w wewnętrznych powłokach zmieniają się w sposób okresowy.

Ze wzrostem liczby porządkowej elektronów w atomach następuje rozbudowa powłok elektronowych. Jak już wiemy (tabl. 1.3), główna liczba kwantowa ogranicza maksymalną dla danej powłoki liczbę orbitali, a zatem określa maksymalną liczbę elektronów w powłoce. Wynika stąd, że po wypełnieniu powłoki elektronami, następne elektrony muszą wypełniać nową powłokę, a zatem muszą istnieć pierwiastki, których atomy mają takie same konfiguracje elektronowe zewnętrznych powłok. Na przykład dla liczb porządkowych zawartych w przedziale 3 - 20 mamy następujące konfiguracje (pomijamy elektrony 1s):



11	12	13	14	15
Na	Mg	Al	Si	P
	$2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$,	$2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$,	$2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$,	
	16	17	18	
	S	Cl	Ar	
	$2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$	$2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$		
	19	20		
	K	Ca		

Pełna analiza okresowości zmian powłok elektronowych wymagałaby rozpisania konfiguracji dla pozostałych pierwiastków. Możliwe byłoby wtedy zauważyć, że okresowość dotyczy nie tylko orbitali s i p, ale także orbitali d i f. Rozpisanie konfiguracji elektronowych atomów pierwiastków o liczbach porządkowych większych od 20 pokazuje, dlaczego dłuższe okresy mają 18 lub 32 pierwiastki. Darujemy sobie jednak ten trud.

Okresy w układzie okresowym

Poziome szeregi w okresowym układzie pierwiastków nazywamy okresami. Okres pierwszy jest najkrótszy, bo liczy tylko dwa pierwiastki. W okresach drugim i trzecim mamy po 8 pierwiastków, w czwartym i piątym po 18 a okresy szósty i siódmy liczą po 32 pierwiastki. Okres pierwszy ma tylko dwa pierwiastki, bo przy $n = 1$ powłoka elektronowa mieści tylko dwa elektrony. Powłoka ta jest zatem całkowicie zapełniona w atomie helu i w następnym z kolei atomie litu trzeci elektron musi znaleźć się na powłoce $n = 2$. Powłoka ta mieści 8 elektronów i dlatego tyle właśnie pierwiastków jest w okresie drugim. W okresie tym wypełnianie powłoki $n = 2$ kończy się na atomie neonu, w którym powłoka ta ma 8 elektronów. W okresie trzecim wypełnianie powłoki $n = 3$ przebiega tak samo i kończy się po osiągnięciu konfiguracji ośmioelektronowej w atomie argonu.

W tym miejscu można zapytać, dlaczego w okresie trzecim nie następuje rozbudowa powłoki $n = 3$ do 18 elektronów przez wypełnienie orbitali $l = 2$ (orbitali d). Odpowiedź przynosi rys. 1.2, według którego energia orbitalu 3d jest wyższa od energii orbitalu 4s. Zgodnie z regułą rozbudowy konfiguracji (str. 38) orbitale o niższych energiach mają pierwszeństwo w przyjmowaniu elektronów, a więc w okresie trzecim elektrony nie mogą zajmować podpowłok

ki d i okres ten nie może mieć więcej elektronów niż 8. Po wypełnieniu podpowłoki 3p rozbudowuje się podpowłoka 4s, czyli zaczyna się następny okres, w którym po wypełnieniu orbitalu 4s rozbudowuje się podpowłoka 3d. Podobne rozumowanie wyjaśnia liczebność dalszych okresów.

Grupy i bloki w układzie okresowym

Pionowe kolumny w układzie okresowym nazywamy grupami. W najnowszej, obowiązującej obecnie wersji układu wyróżniamy 18 grup pierwiastków.

Pierwiastki w każdej grupie mają podobne konfiguracje zewnętrznych powłok elektronowych i dlatego mają podobne własności. Budowa elektronowa jest podstawą podziału pierwiastków na bloki:

Blok s obejmuje pierwiastki grup 1 i 2. W grupach tych zewnętrzne elektrony są na orbitalach s.

Blok p obejmuje pierwiastki grup 13 - 18. W grupach tych rozbudowa zewnętrznych powłok następuje przez umieszczanie nowych elektronów na orbitalach p. Dlatego do bloku p należy sześć grup pierwiastków.

Blok d obejmuje pierwiastki grup 3 - 12. Leżą one między pierwiastkami bloków s i p. Cechą charakterystyczną pierwiastków z bloków d jest rozbudowa podpowłok d do 10 elektronów. Dlatego blok d obejmuje 10 grup pierwiastków.

Pierwiastki bloku d są czasem nazywane pierwiastkami przejściowymi, bo w układzie okresowym są jakby mostem między blokami s i p.

W atomach pierwiastków bloku f następuje rozbudowa podpowłok f do 14 elektronów. Pierwiastki te występują w okresach 6 i 7. Ze względów praktycznych na rysunkach układu okresowego pierwiastki bloku f umieszcza się osobno a nie w okresach, do których należą.

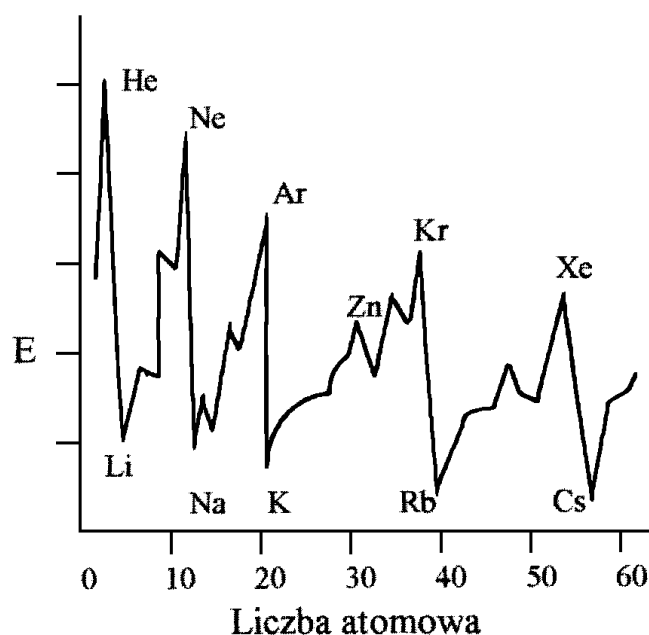
Podział pierwiastków na bloki wiąże się z podziałem na metale i niemetale. Będzie to przedmiotem dyskusji w rozdz. 6.

Zmienność własności pierwiastków w okresach

Omawianie zmian własności chemicznych musimy odłożyć na później, bo nie jesteśmy jeszcze do tego przygotowani.

Okresowy charakter zmian własności fizycznych dobrze widać na przykładzie energii jonizacji. Jest to energia potrzebna do oderwania jednego elektronu od atomu. Rys. 1.6 pokazuje, że energia jonizacji zmienia się okresowo i że w każdym okresie jest najmniejsza w grupie pierwszej a największa w ostatniej.

Energia potrzebna do oderwania elektronu zależy od jego odległości od jądra atomowego oraz od ładunku jądra (przypomnij sobie prawo Coulomba!). Wraz ze wzrostem ładunku jądra rośnie siła przyciągania elektronów i dlatego energia jonizacji powiększa się w obrębie okresu. Gdy jednak zaczyna się



Rys. 1.6. Energia jonizacji jest okresową funkcją liczby porządkowej

nowy okres, to energia jonizacji gwałtownie maleje, bo nowy elektron pojawia się na powłoce o większym promieniu. Następne elektrony w nowym okre-

się coraz silniej odczuwają wzrost ładunku jądra i dlatego znów mamy wzrost energii jonizacji w obrębie okresu.

Ćwiczenie 1. 16. Zmieniające się okresowo przyciąganie elektronów powoduje też okresowe zmiany średnicy atomów. Czy sądzisz, że na wykresie zależności promieni atomowych od liczby porządkowej, maksima i minima leżą w tych samych miejscach, co na wykresie pokazującym zmiany energii jonizacji? Uzasadnij odpowiedź.